



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 051 785
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81108891.3

(51) Int. Cl.³: **D 21 H 1/46**

// C09B43/10, C09B45/48,
C09B45/28

(22) Anmeldetag: 24.10.81

(30) Priorität: 08.11.80 DE 3042147

(71) Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

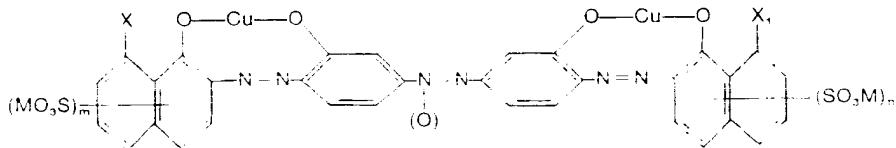
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 19.05.82
Patentblatt 82/20

(72) Erfinder: **Nickel, Horst, Dr., Fontanestrasse 23, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Wild, Peter, Dr., Hainstrasse 7, D-6305 Alten Buseck (DE)**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **CH DE FR GB IT LI**

(54) **Verwendung von Kupferkomplex-Azofarbstoffen zum Färben von Papier.**

(55) **Verwendung von Farbstoffen der Formel**



A1 worin X, X₁, m, n und M die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben. Zum Färben von Papier Die erhal-

tenen Färbungen zeichnen sich durch gute allgemeine Echtheiten insbesondere gute Lichtechtheit aus.

EP 0 051 785 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

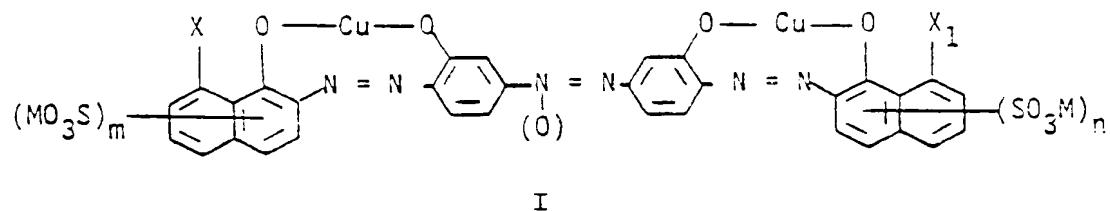
Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen

My/kl-c

Verwendung von Kupferkomplex-Azofarbstoffen zum Färben von Papier

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Kupferkomplex-Azofarbstoffen der Formel



worin

5 X, X₁ = unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Alkoxy, Amino oder Alkylamino,

m, n = 1 oder 2

M = Wasserstoff oder ein Kation

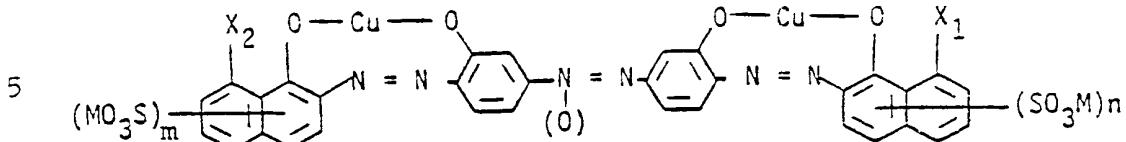
zum Färben von Papier.

Le A 20 712 - Ausland

- 2 -

Die Alkyl- und Alkoxygruppen können weitersubstituiert sein - insbesondere durch OH - und enthalten vorzugsweise 1 - 4 C-Atome, wie CH₃ und C₂H₅.

Bevorzugt Verwendung finden Farbstoffe der Formel

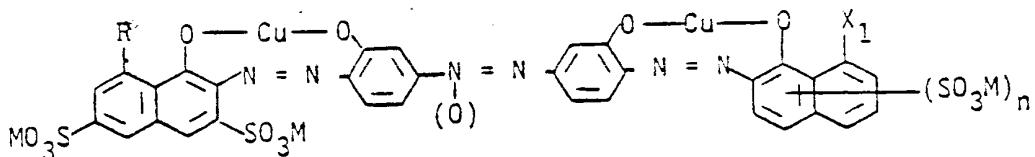


II

worin

X₂ Hydroxy oder Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy,

insbesondere solche der Formel



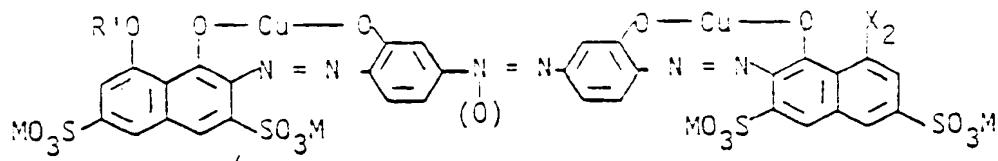
III

10 mit R = Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy

und solche der Formel

Le A 20 712

- 3 -



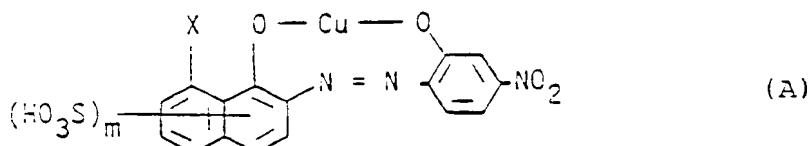
IV

worin $R' = C_1-C_4$ -Alkyl.

Gegenstand der Anmeldung sind ferner konzentrierte, stabile wäßrige oder organisch-wäßrige Lösungen obiger Farbstoffsalze.

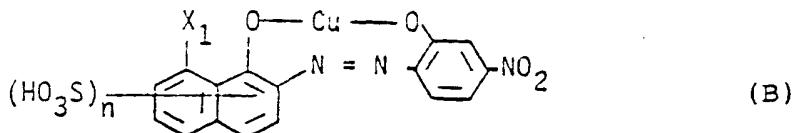
Geeignete Kationen sind beispielsweise Alkalimetallkationen wie Li, Na, K sowie $HN(R_1)_3$ -Kationen mit $R_1 = H$ oder gegebenenfalls substituiertem C_1-C_4 -Alkyl, insbesondere Hydroxy-substituiertes Alkyl wie Hydroxyethyl.

Die Herstellung der Farbstoffe erfolgt beispielsweise durch Zusammenreduktion von Nitroazo-Kupferkomplexverbindungen der Formel



mit Nitroazo-Kupferkomplexverbindungen der Formel

Le A 20 712



in bekannter Weise, wie es beispielsweise in Houben-Weyl, Band X/3, Seite 346 - 349, Verlag Georg Thieme Stuttgart (1965) beschrieben ist.

5 Die Zusammenreduktion verschiedener Nitroazoverbindungen A und B führt naturgemäß zu Farbstoff-Gemischen, deren Zusammensetzung variiert werden kann durch den Mengen-Einsatz (Mol:Mol bzw. andere Molverhältnisse 1 Mol A bis 0,5 Mol B), um zu dem gewünschten Farbstoffpräparat zu gelangen, wobei vorwiegend der Farbton, die Löslichkeitsverhältnisse und sonstige coloristische Eigenschaften (Echtheiten) von technischer Bedeutung sind. Man erhält im allgemeinen ein Azo/Azoxo-Farbstoffgemisch, dessen Zusammensetzung durch die Bedingungen der Zusammenreduktion verändert werden kann.

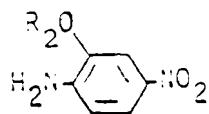
10

15

Natürlich kann auch zunächst von den unbekupferten Alkoxy-Verbindungen von A oder B ausgegangen werden und zum Schluß nach erfolgter Zusammenreduktion die Kupferung in üblicher Weise vorgenommen werden.

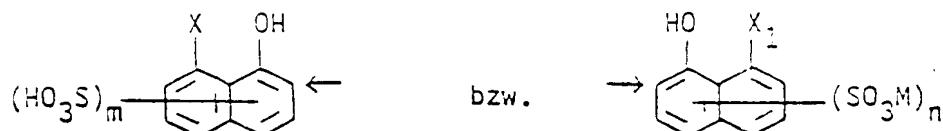
20

Die Nitroazokupferkomplex-Verbindungen A bzw. B werden beispielsweise erhalten durch Kuppeln der diazotierten 5-Nitro-2-amino-alkoxybenzole der Formel



$\text{R}_2 = \text{C}_1\text{-C}_3\text{-Alkyl}$

mit Naphthalinsulfonsäuren der Formel



5 in 2-Stellung des Naphthalinkerns in üblicher Weise
vzw. in alkalischem Medium unter Verwendung von Li-,
Na-, K- oder Ammonium-Basen und anschließende ent-
alkylierende Kupferung nach bekannten, beschriebenen
Methoden.

10 Die Herstellung konzentrierter Farbstoff-Lösungen
erfolgt in bekannter Weise beispielsweise durch Auf-
lösen der Farbstoffsäure bzw. eines geeigneten (Al-
kali- bzw. Ammonium-) Salzes im gewünschten Lösungs-
mittel vorzugsweise Wasser oder Gemischen aus Wasser
und wassermischbaren Lösungsmitteln insbesondere Al-
koholen, deren Ether und Ester sowie Amide oder durch
15 Zusammenreduktion der Nitroazoverbindungen direkt
zur Lösung.

Die Farbstoffe eignen sich gut zum Färben von geleim-

Le A 20 712

0051785

- 6 -

tem und ungeleimtem Papier. Möglich ist auch eine Nachbehandlung mit kationenaktiven Hilfsmitteln (wie Levogenen^(R)).

Die Farbstoffe besitzen ein gutes Ziehvermögen und
5 gute allgemeine Echtheiten. Hervorzuheben ist die Brillanz der Färbungen und die Lichtechtheit.

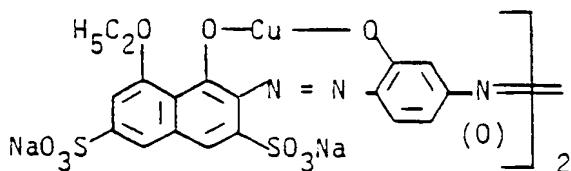
Le A 20 712

Beispiel 1

Ein aus gebleichtem Sulfitzellstoff bestehender Trockenstoff wird im Pulper mit Wasser angeschlagen und bis zum Mahlgrad 35° SR gemahlen, so daß der Trockengehalt etwas über 2,5 % liegt und anschließend mit Wasser auf 2,5 % Trockengehalt des Dickstoffs eingestellt.

5

200 Teile dieses Dickstoffs werden mit 10 ml 0,5 %iger wässriger Lösung des Farbstoffs der Formel



versetzt, ca. 5 Minuten verrührt, dann werden 2 % Harzleim und 3 %
10 Alaum (bezogen auf Trockenstoff) zugegeben und wiederum einige Minuten homogen verrührt. Man verdünnt dann die Masse mit Wasser und stellt hieraus in üblicher Weise durch Absaugen über einen Blattbildner Papierblätter her, die bei 100° getrocknet werden. Die Papierblätter weisen eine blaue Färbung auf.

15 Gegebenenfalls kann Papiermasse auch ohne Harzleim unter sonst gleichen Färbebedingungen gefärbt werden. Man erhält ein blaugefärbtes Papierblatt.

20 Verwendet man anstelle obigen Farbstoffs Farbstoffe bzw. Farbstofflösungen, die in den nachfolgenden Beispielen beschrieben werden, so erhält man Papierfärbungen, deren Nuancen bei den einzelnen Farbstoffen angegeben sind.

Le A 20 712

Beispiel 2

Der im Beispiel 1 verwendete Farbstoff wird folgendermaßen hergestellt:

16,8 Teile (0,1 Mol) 5-Nitro-2-aminoanisol werden in üblicher Weise
5 in wässrig-salzsäurer Suspension mit Natriumnitrit-Lösung bei 10 bis
15° diazotiert. Das Diazoniumsalz wird mit der Mischung von 34,8 Teilen
(0,1 Mol) 1-Hydroxy-8-ethoxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (Kupplungs-
komponente) in 250 Teilen Wasser und 120 Teilen 20%iger Sodalösung ver-
einigt und bei Raumtemperatur ausgekuppelt.

10 Zur entmethylierenden Kupferung wird der Ansatz auf 90° erwärmt und mit
der Lösung aus 27 Teilen krist. Kupfersulfat, 120 Teilen Wasser und
75 Teilen 25%iger wässrigem Ammoniak versetzt und solange bei Koch-
temperatur gehalten, bis die Kupferung beendet ist (ca. 10 Stunden)
gegebenenfalls wird etwas wässriges Ammoniak nachgesetzt. Die ausge-
15 fallene gekupferte Nitrazoverbindung (A) wird isoliert.

Zur natronalkalischen Zusammenreduktion wird die erhaltene Paste in
650 Teilen Wasser verrührt, auf 70° erwärmt, 70 Teile 40%ige wässrige
Natronlauge zugegeben und bei 65 bis 70° mit einer wässrigen Lösung
von 14 Teilen Glucose in 140 Teilen heißem Wasser versetzt. Die Re-
aktion verläuft exotherm mit einem Temperaturanstieg bis etwa 80°.
20 Nach beendeter Zusammenreduktion wird der gebildete Farbstoff in üblicher
Weise, beispielsweise durch Aussalzen mit Natriumchlorid isoliert und
getrocknet.

Der getrocknete Farbstoff stellt ein dunkles Pulver dar, das sich in
25 Wasser mit blauer Farbe löst und Papier - wie beschrieben - blau färbt.

Verwendet man als Kupplungskomponente anstelle von 1-Hydroxy-8-
ethoxynaphthalin-3,6-disulfonsäure 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-
disulfonsäure, so erhält man zunächst die Cu-Nitroazoverbindung (B) die
nach der Zusammenreduktion einen Farbstoff liefert, der Papier in

Le A 20 712

blauen Tönen färbt.

Führt man die Zusammenreduktion mit 0,05 Mol der gekupferten Nitrazoverbindung (A) und 0,05 Mol der gekupferten Nitrazoverbindung (B) wie oben angegeben durch, so erhält man einen Papier blau färbenden Farbstoff. Selbstverständlich kann das Verhältnis der gekupferten Nitrazoverbindungen nicht nur 1:1 sein, sondern beispielsweise von 1:10 bis 5 10:1 variieren. Erhalten werden blaue Papierfarbstoffe.

Verwendet man 0,05 Mol der gekupferten Nitroazoverbindung (A) oder (B) und 0,05 Mol der folgenden Tabelle entsprechende gekupferte 10 Nitroazoverbindungen - angegeben werden die Kupplungskomponenten - so erhält man nach Zusammenreduktion Papierfarbstoffe mit der in der Tabelle angegebenen Nuance.

Kupplungskomponente	Farbton
1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-3.6-disulfonsäure	Blau
15 1-Hydroxy-8-acetylamino-naphthalin-3.6-disulfonsäure	rotst. Blau
1-Hydroxy-8-benzolsulfonylamino-naphthalin-3.6-disulfonsäure	rotst. Blau
1-Hydroxy-8-tosylamino-naphthalin-3.6-disulfonsäure	rotst. Blau
20 1-Hydroxy-8-amino-naphthalin-4-sulfonsäure	Blau
1-Hydroxy-8-amino-naphthalin-3.5-disulfonsäure	Blau
1-Hydroxy-8-acetylamino-naphthalin-3.5-disulfonsäure	rost. Blau
25 1-Hydroxy-6-acetylamino-naphthalin-3-sulfonsäure	rotst. Blau
1-Hydroxy-7-amino-naphthalin-3-sulfonsäure	rotst. Blau
1-Hydroxy-7-acetylamino-naphthalin-3-sulfonsäure	rotst. Blau
2-Hydroxy-7-(3'-sulfophenylamino)-naphthalin-3-sulfonsäure	Blaugrau
30 1-Hydroxy-naphthalin-3.6-disulfonsäure	rotst. Blau
1-Hydroxy-naphthalin-4-sulfonsäure	Blauviolett
1-Hydroxy-naphthalin-5-sulfonsäure	Blauviolett
1-Hydroxy-8-amino-naphthalin-5.7-disulfonsäure	Blau

Le A 20 712

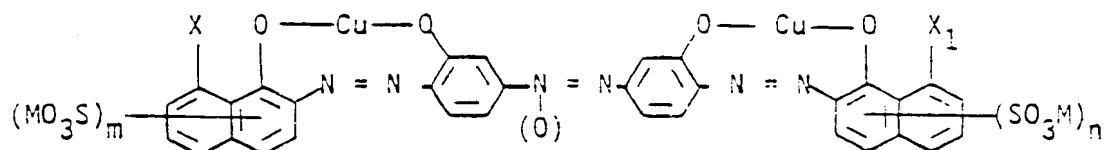
Verwendet man als Kupplungskomponente anstelle von 1-Hydroxy-8-ethoxynaphthalin-3.6-disulfonsäure 1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-5.7-disulfonsäure oder 3.5- oder 3.6-disulfonsäure, so erhält man nach Kupplung, Kupferung und Zusammenreduktion Farbstoffe, die
5 Papier in grünlich blauen Tönen färben.

Eine konzentrierte Farbstoff-Lösung des 1-Hydroxy-8-ethoxynaphthalin-3.6-disulfonsäure-Farbstoffs, hergestellt nach oben angegebenem Verfahren, erhält man beispielsweise folgendermaßen:
Der durch Zusammenreduktion erhaltene Farbstoff wird bei pH 4 in
10 üblicher Weise isoliert. Die erhaltene Farbstoffpaste röhrt man in 50%ige wässrige Harnstoff-Lösung ein und filtriert nach vollständiger Lösung geringfügige (vzw. mechanische) Verunreinigungen ab.

Le A 20 712

Patentansprüche

1. Verwendung von Farbstoffen der Formel



workin

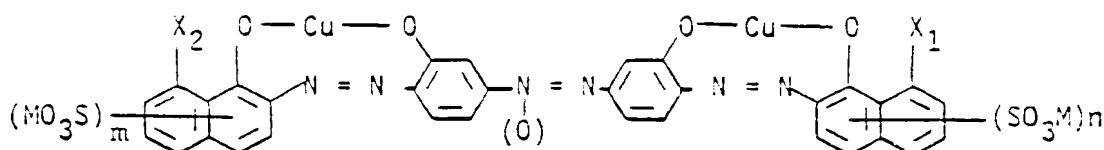
x, x_1 = unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Alkoxy, Amino oder Alkylamino,

$m, n = 1 \text{ oder } 2.$

M = Wasserstoff oder Kation.

10 zum Färben von Papier.

2. Verwendung von Farbstoffen der Formel



worin

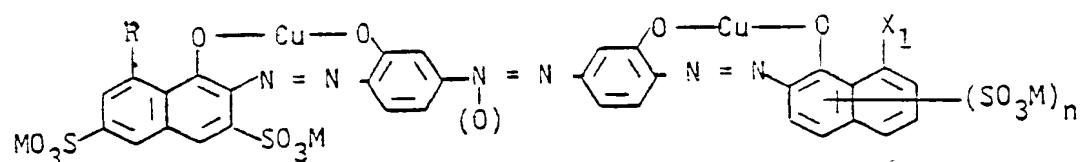
- 12 -

x_2 = Hydroxy oder Alkoxy und

x_1 , M, m und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

zum Färben von Papier.

5 3. Verwendung von Farbstoffen der Formel



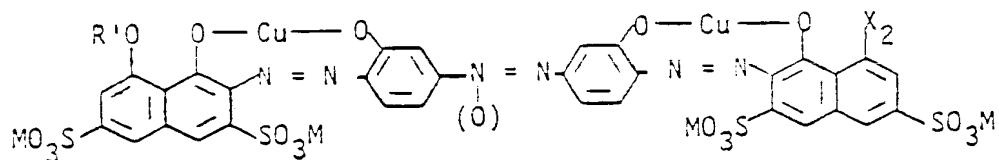
worin

R = Alkoxy und

x_1 , M und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

10

4. Verwendung von Farbstoffen der Formel



worin

Le A 20 712

0051785

- 13 -

R' = C₁-C₄-Alkyl und

M und X₂ die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung
haben.

5. Mit den Farbstoffen der Ansprüche 1 - 4 gefärbtes
Papier.

Le A 20 712



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0051785
Nummer der Anmeldung
EP 81 10 361

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p><u>DE - A - 2 651 369 (I.C.I.)</u> * Seiten 1,2 * --</p> <p><u>FR - A - 2 438 673 (BAYER)</u> * Seite 1, Formel I * --</p> <p>A <u>CH - A - 423 042 (GEN. ANILINE & FILM CORP.)</u> * Seite 1, insbesondere Zeile 40 * ----</p>	1,5 1 1,5	D 21 H 1/46, C 09 B 43/10 45/48 45/28
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)
			C 09 B 43/00- 43/10 +5.2- +5.22 +5.48 D 21 H 1, -6
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: rechtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prufer	
Den Haag	14-12-1981	GREG.	

